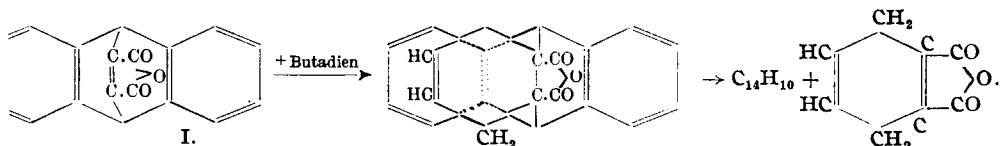


### 186. Otto Diels und Wolfgang Ernst Thiele: Zur Kenntnis der Dien-Synthesen, XXX. Mitteil.: Über das Chlorid der Acetylen-dicarbonensäure.

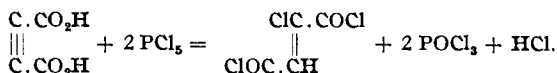
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]  
(Eingegangen am 26. April 1938.)

Es ist früher wiederholt festgestellt worden, daß Anthracen-Abkömmlinge mit „brückenartig“ eingebauten Systemen in der Hitze unter Abspaltung der Brücke und Rückbildung von Anthracen zerfallen.

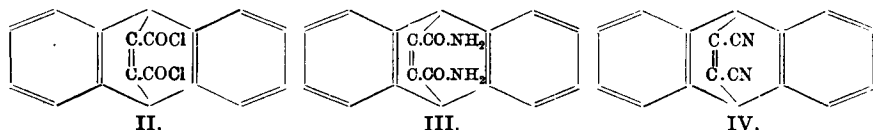
So sei, um nur ein Beispiel anzuführen, auf die Beobachtungen von O. Diels und W. Friedrichsen<sup>1)</sup> hingewiesen, denen die Darstellung der Dihydro-phthalsäure auf folgendem Wege gelang:



Daß dieses Prinzip einer mannigfaltigen Anwendung fähig sein würde, war vorauszusehen und wird durch das Ergebnis unserer Untersuchungen bestätigt. Wir berichten heute über die Darstellung des noch unbekanntes Chlorids der Acetylen-dicarbonensäure  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ , die auf diesem Wege gelingt, während die bisherigen Darstellungsmethoden daran scheiterten, daß sich bei der direkten Chlorierung der Acetylen-dicarbonensäure die frei werdende Chlorwasserstoffsäure an die dreifache Bindung anlagert. Als Reaktionsprodukt erhält man daher statt des Chlorids  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$  Chlor-fumaryl-chlorid:



Alle Versuche, die wir anstellten, um dieser Schwierigkeit Herr zu werden, waren ergebnislos. Wir kamen daher auf den Gedanken, das oben als Beispiel angeführte Anthracen- $\text{C}_4\text{O}_3$ -Addukt (I) in das Chlorid der ihm entsprechenden Dicarbonensäure überzuführen und von diesem Ausgangsmaterial aus die Darstellung des Chlorids  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$  zu versuchen. Das erstgenannte Dichlorid (II) entsteht glatt und konnte durch Überführung in die entsprechenden Ester, in das Diamid (III) und in das Dinitril (IV) charakterisiert werden:



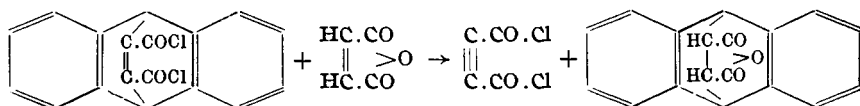
Dieses (IV) erscheint als Addukt des von C. Moureu<sup>1)</sup> und J. C. Bongrand<sup>2)</sup> vor längerer Zeit dargestellten Kohlen-subnitrids  $\text{N} : \text{C} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C} : \text{N}$  mit Anthracen und wird sich vielleicht durch thermische Dissoziation von IV bequemer als bisher darstellen lassen.

<sup>1)</sup> A. 513, 145 [1934].

<sup>2)</sup> Ann. Chim. [9] 14, 15 [1920].

Auch für die Gewinnung des Chlorids der Acetylendicarbonsäure durch thermische Zersetzung des Adduktes II schien der Weg gewiesen. Aber es hat sich herausgestellt, daß die Temperatur dieses Zerfalls zu hoch liegt. Das hat zur Folge, daß man dabei außer dem zurückgebildeten Anthracen nur Zerfallsprodukte des erwarteten Chlorids wie CO, CO<sub>2</sub> und COCl<sub>2</sub> mit Sicherheit nachweisen kann. Beim Arbeiten im luftverdünnten Raum, also bei niedrigerer Temperatur wurde kein günstigeres Ergebnis erzielt: Man konnte in diesem Falle fast die ganze Menge des sehr stabilen Chlorides II unverändert zurückgewinnen.

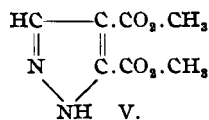
Nach diesen Mißerfolgen versuchten wir es schließlich mit einem „Verdrängungsverfahren“, wobei wir uns die recht verschiedene „Avidität“ der „philodienen Komponenten“ zu Dienem zunutze machten. Bei der uns durch zahllose Beispiele bekannten Neigung des Maleinsäureanhydrids zur Bildung recht stabiler Addukte mit Dienen schien uns die Möglichkeit gegeben, die Brücke Cl.O.C : C.CO.Cl des Adduktes II im Sinne folgenden Prozesses zu „verdrängen“:



Diese Vermutung hat sich bestätigt, wenn auch — wie zu erwarten — der Verlauf des „Verdrängungsverfahrens“ kein glatter ist. Es gelang uns, das Chlorid Cl.O.C : C.CO.Cl als krystallinische Verbindung von scharfem Geruch und größter Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit zu charakterisieren. Zwar lassen die Analysenergebnisse aus dem letzteren Grunde zu wünschen, aber die Identifizierung des Chlorids ist durch seine Überführung in Acetylendicarbonsäure-dimethylester und durch dessen Umwandlung in den bekannten Pyrazol-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester (V) einwandfrei gelungen.

Wir behalten uns das eingehende Studium des interessanten Acetylen-dicarbonsäure-chlorids vor.

Der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ sprechen wir für die gewährte Unterstützung unseren ergebensten Dank aus.



### Beschreibung der Versuche.

**Chlorierung der Acetylen-dicarbonsäure :** Bildung von Monochlor-fumarylchlorid.

Eine Lösung von 10.5 g Phosphorpentachlorid in 50 g Acetylchlorid wird mit 2.9 g Acetylen-dicarbonsäure in einer gut verschlossenen Flasche 45 Stdn. geschüttelt. Die Reaktionsmasse besteht dann aus einer Flüssigkeit und einem farblosen Krystallpulver, das sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als unveränderte Acetylen-dicarbonsäure zu erkennen gibt.

Destilliert man aus dem Filtrat davon im Vak. Acetylchlorid und Phosphorchloride ab, so bleibt ein Öl zurück, das bei 66—68°/13 mm siedet und aus Chlorfumarsäure-dichlorid besteht.

2.983 mg Sbst. : 2.75 mg CO<sub>2</sub>, 0.30 mg H<sub>2</sub>O. — 4.001 mg Sbst. : 8.920 mg AgCl.  
C<sub>4</sub>HO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 25.6, H 0.5, Cl 56.8. Gef. C 25.14, H 1.12, Cl 55.2.

Wegen der unbefriedigenden Analysenwerte wurde das Chlorid in die freie Säure verwandelt und diese mit einer Probe von Chlor-fumarsäure verglichen, die aus Acetylen-dicarbonensäure durch Anlagerung von Chlorwasserstoff gewonnen worden war. Die beiden Präparate erwiesen sich als identisch.

Anthracen-9.10-*endo*-acetylen-dicarbonensäure-dichlorid (II).

1) Im Einschlußrohr: 2 g des Anhydrids (I) und 1.6 g Phosphor-pentachlorid werden im Einschlußrohr 4 Stdn. auf 115° erhitzt. Der Rohrinhalt ist nach dem Abkühlen rotbraun gefärbt und besteht aus derben Krystallen und einer braunen Flüssigkeit. Er wird mit 10 ccm völlig trockenem Petroläther angerieben und so lange, bis die etwa vorhandenen Schmierkrystallein geworden sind, gegen Feuchtigkeit geschützt bei 0° sich selbst überlassen.

Dann wird filtriert und der feste Rückstand im Soxhlet mit trockenem Petroläther unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit extrahiert. Setzt man die Extraktion nicht zu lange fort, so gelingt die Isolierung einer Verbindung, die in zunächst rostrotten, 6-seitigen derben Säulen aus dem Petroläther auskrystallisiert. Sie schmilzt bei etwa 100—105° und läßt sich aus frisch über Phosphorperoxyd destilliertem Acetonitril unter Zusatz von etwas Tierkohle in derben, farblosen Nadeln gewinnen, die zur Analyse nochmals aus reinstem Acetonitril umkrystallisiert werden und dann bei 112° schmelzen.

5.046, 4.914 mg Sbst.: 12.200, 11.870 mg CO<sub>2</sub>, 1.490, 1.420 mg H<sub>2</sub>O. — 13.380 mg Sbst.: 11.620 mg AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 65.7, H 3.2, Cl 21.06.  
Gef. „ 65.97, 65.90, „ 3.30, 3.23, „ 21.48.

Bei länger fortgesetztem Extrahieren des rohen Reaktionsproduktes im Soxhlet schieden sich neben den soeben beschriebenen, rostrotten Krystallen feine, farblose bis hellgelbe Nadeln vom Rohschmelzpunkt 231° aus. Diese Substanz läßt sich, falls man die Extraktion rechtzeitig unterbricht, einfacher in der Weise erhalten, daß man den Inhalt der Extraktionshülse aus Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Aus der abgekühlten Lösung scheiden sich dann nebeneinander gelblich gefärbte, derbe, regelmäßig ausgebildete Oktaeder neben feinen, weißen Nadelchen aus. Die beiden Stoffe lassen sich im trocknen Zustand leicht voneinander mit einem Sieb von genügend feiner Maschenweite trennen.

Krystallisiert man dann die beiden Anteile getrennt aus Essigsäureanhydrid um und wiederholt das Durchsieben, so erhält man die beiden Substanzen, die sich durch Umkrystallisieren nicht trennen lassen, in reinem Zustand. Die Oktaeder (0.6 g) weisen sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (247°) als das Ausgangsanhydrid (I) aus. Die Nadelchen (0.65 g) schmelzen, zur Analyse aus Acetonitril umkrystallisiert, bei 235°. Sie bestehen aus Anthracen-9.10-*endo*-dichlormaleinsäureanhydrid.

5.163, 5.072 mg Sbst.: 11.880, 11.655 mg CO<sub>2</sub>, 1.410, 1.390 mg H<sub>2</sub>O. — 8.616 mg Sbst.: 7.110 mg AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 62.61, H 2.92, Cl 20.54.  
Gef. „ 62.77, 62.69, „ 3.06, 3.07, „ 20.41.

Das zur Vergleichssynthese erforderliche Dichlor-maleinsäureanhydrid wurde aus Brenzschleimsäure dargestellt, die mit Braunstein

und konz. Salzsäure in Mucochlorsäure übergeführt wurde. Durch Behandlung der letzteren mit rauchender Salpetersäure wurde dann Dichlor-maleinsäure gewonnen.

2.85 g Anthracen werden mit 3.15 g Dichlor-maleinsäure-anhydrid vorsichtig und langsam erwärmt. Bei etwa 130° beobachtet man eine Bräunung, und bei 160° setzt die Reaktion deutlich ein. Nachdem man noch 10 Min. bis auf 170° erhitzt hat, wird nach dem Abkühlen mit Äther das überschüssige Dichlormaleinsäure-anhydrid ausgewaschen und der Rückstand aus Essigsäureanhydrid und Acetonitril umkrystallisiert. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Schmelzpunkt liegt bei 235°, und auch im Mischschmelzpunkt zeigte sich mit dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Produkt keine Depression.

Werden 3 g dieses Anhydrids (IV) im Ölbad destilliert, so geht bei 270° ein rötliches Öl über, das beim Abkühlen zu gelblichen, bei 119° schmelzenden Krystallen erstarrt. Der Mischschmelzpunkt mit Dichlor-maleinsäure-anhydrid liegt gleichfalls bei 119°. Das Produkt der thermischen Zersetzung ist also mit diesem Anhydrid identisch.

2) Im offenen Kolben: 13.7 g Anhydrid I werden mit 11 g Phosphorpentachlorid in einem Schliffkolben mit weitem Steigrohr, dessen Öffnung mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, in einem Paraffinbad mehrere Stunden auf 160° erhitzt. Den Verlauf der Reaktion kann man daran erkennen, daß das Substanzgemisch sich langsam verflüssigt. Die Badtemperatur wird nun so lange auf 160° gehalten, bis alles geschmolzen ist und dann, nach dem Abkühlen, der Kolbeninhalt, wie oben beschrieben, im Extraktionsapparat aufgearbeitet. Auch nach dieser Arbeitsweise erhält man, wie im Bombenrohr, je ein Drittel Anhydrid (I), Dichlorid (II) und Dichlor-anhydrid.

#### Anthracen-9.10-*endo*-acetylen-dicarbonsäure-dimethylester.

Beim Übergießen des Dichlorids II mit wenig Methylalkohol beobachtet man eine deutliche Temperatursteigerung. Beim weiteren Erwärmen bis zur völligen Auflösung des Dichlorids verläuft die Überführung in den Dimethylester quantitativ. Er schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 161° und erweist sich identisch mit einem durch Dien-synthese aus Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester und Anthracen gewonnenen Präparat<sup>3)</sup>.

#### Anthracen-9.10-*endo*-acetylen-dicarbonsäure-diamid (III).

Beim Versetzen einer Lösung von 2.1 g des Chlorids II in 50 ccm absol. Äther mit 4 ccm konz. wäbr. Ammoniak scheidet sich sogleich unter leichter Erwärmung ein weißer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren mit Wasser gut gewaschen wird. Nach dem Abpressen auf Ton wurde er zur Analyse 2-mal aus Acetonitril umkrystallisiert. Er schmilzt dann bei 285° und bildet farblose, zarte Täfelchen von rhombischer Begrenzung. Die Ausbeute ist quantitativ.

4.737 mg Sbst.: 12.938 mg CO<sub>2</sub>, 2.080 mg H<sub>2</sub>O. — 3.000 mg Sbst.: 0.256 ccm N<sub>2</sub> (21.5°, 758 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 74.5, H 4.84, N 9.67. Gef. C 74.49, H 4.91, N 9.86.

<sup>3)</sup> A. 486, 199 u. 200 [1931].

Anthracen-9.10-*endo*-acetylendicarbonsäure-dinitril (IV).

Eine Lösung von 0.3 g Diamid III in 50 ccm Acetonitril wird 1 Stde. mit 5 g Phosphorpentoxyd am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Wird dann die Reaktionsflüssigkeit nach dem Abkühlen mit 70 ccm Wasser versetzt und nochmals kurze Zeit erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten ein Krystallpulver aus, das abfiltriert, auf Ton getrocknet und zur Analyse wiederholt aus siedendem Acetonitril umkrystallisiert wurde. — Derbe, farblose, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmp. 263°. Ausbeute quantitativ.

4.456 mg Subst.: 13.907 mg CO<sub>2</sub>, 1.620 mg H<sub>2</sub>O. — 3.133 mg Subst.: 0.299 ccm N<sub>2</sub> (20.5°, 758 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 85.1, H 3.94, N 11.1. Gef. C 85.12, H 4.07, N 11.07.

## Acetylen-dicarbonsäure-chlorid Cl.CO.C : C.CO.Cl.

a) 10 g Chlorid II werden mit der 4-fachen theoretischen Menge Maleinsäure-anhydrid in einem Normalschliffkolben, der ein mit Chlorcalciumrohr versehenes, möglichst langes Steigrohr trägt, 2½ Stdn. auf 185—195° erhitzt. Der Kolben wird dann mit einem Vakuumdestillations-Schliffansatz verbunden. Bei der anschließenden Destillation geht bei 86°/12 mm eine farblose Flüssigkeit über, die zu weißen Krystallen erstarrt. Im Kolben verbleibt ein violett gefärbter Rückstand, aus dem nach Auflösen in heißem Methylalkohol 6 g des oben beschriebenen Dimethylesters gewonnen werden können. Seine Bildung ist auf unzersetztes Chlorid zurückzuführen.

Das Destillat, das zum großen Teil aus Maleinsäure-anhydrid besteht und einen starken, heftig stechend säurechloridartigen Geruch besitzt, wird mit ungefähr 200 ccm absolut trockenem Petroläther ausgezogen. Um aus dem Petroläther das in Lösung gegangene Maleinsäure-anhydrid zu entfernen — die Hauptmenge (8.9 g) ist ungelöst zurückgeblieben —, wird die Lösung etwa 15 Stdn. unter Eiskühlung aufbewahrt. Dann wird sie von dem ausgeschiedenen Maleinsäure-anhydrid abgegossen und der Petroläther unter sorgfältigem Schutz gegen Feuchtigkeit abdestilliert. Es bleibt eine ölige Flüssigkeit zurück, aus der sich eine kleine Menge Krystalle ausscheidet. Sie werden von der Flüssigkeit durch Abgießen getrennt. Es sind schöne, perlmutterartig glänzende, nahezu farblose, biegsame Blättchen, die, auf Ton gestrichen und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet, bei 112° schmelzen und, mit Methanol übergossen, den charakteristischen Geruch des Acetylenesters zeigen. Es handelt sich hierbei, wie weiter unten nachgewiesen wird, um das Chlorid der Acetylen-dicarbonsäure, das einen schon in geringen Mengen äußerst heftig stehenden Geruch besitzt.

Das abgegossene, grünlichgelbe Öl wird im Vak. destilliert (Sdp.<sub>10</sub> 92—94°) und das Destillat mit wenig Methylalkohol vermischt. Dabei scheiden sich Krystalle von Fumarsäure-dimethylester ab, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert werden können. Es wird also bei der in der Hitze erfolgenden Zersetzung des Chlorids II neben dem Chlorid der Acetylendicarbonsäure auch Fumarylchlorid gebildet.

b) 12 g Chlorid II werden mit 10 g Maleinsäure-anhydrid (3-fache theoretische Menge) in einem sorgfältig getrockneten Einschlußrohr 2 Stdn. auf 205—210° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das entstandene dicke braune Öl möglichst schnell in einen ganz trocknen Kolben umgefüllt und unter

vermindertem Druck destilliert. Hierbei geht zwischen 83- und 85<sup>0</sup>/9 mm eine farblose bis hellgrünliche Flüssigkeit über, die beim Abkühlen sofort erstarrt. Im Kolben verbleibt eine zähe braune Schmiere, die im Laufe der Zeit durchkrystallisiert, und aus der durch Ausziehen mit warmem Methylalkohol unverändertes Ausgangschlorid (II) als Dimethylester in einer Menge von ungefähr 5—6 g zurückgewonnen werden kann. Das Destillat, das einen äußerst heftigen säurechloridartigen Geruch besitzt, wird mehrmals mit kaltem, gut getrocknetem Petroläther ausgezogen, wobei ein Teil des verwendeten Maleinsäure-anhydrids (7—7.5 g) zurückbleibt.

Die Petrolätherlösung wird zur Abscheidung des gelösten Anteils an Maleinsäure-anhydrid mehrere Stunden auf 0° abgekühlt, vom Ausgeschiedenen abgossen und der Petroläther vorsichtig auf dem Wasserbad abdestilliert, wobei auf strengsten Feuchtigkeitsausschluß geachtet werden muß. Nachdem der Petroläther weggekocht und die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit abgekühlt ist, scheiden sich neben einer grünlichen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit farblose Krystalle ab; sie (0.2—0.3 g) werden möglichst rasch auf eine vorher über Phosphorpenoxyd sorgfältig getrocknete Tonplatte gestrichen und diese in einem Exsiccator über Phosphorpenoxyd aufbewahrt.

Ein so gewonnenes Präparat zeigt nach dem Umkrystallisieren aus trockenem Petroläther einen Schmp. von 115° und hat dieselben Eigenschaften wie das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Präparat.

4.649, 5.062 mg Sbst.: 4.940, 5.440 mg CO<sub>2</sub>, 0.050, 0.060 mg H<sub>2</sub>O. — 27.020 mg Sbst.: 46.280 mg AgCl.

C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	Ber. C 31.8,	H 0.0,	Cl 46.9.
	Gef. „ 29.0, 29.3,	„ 0.1, 0.1,	„ 42.4.

Die von den Krystallen abgessene Flüssigkeit wurde mehrmals im Vak. destilliert und siedete dann bei 77.5<sup>0</sup>/9 mm. Nach der Analyse liegt vielleicht das Chlorid der Chlor-propioisäure vor, das aus dem Chlorid der Acetylen-dicarbonensäure durch Abspaltung von Kohlenoxyd entstanden sein könnte.

5.346, 5.318 mg Sbst.: 5.480, 5.465 mg CO<sub>2</sub>, 0.400, 0.410 mg H<sub>2</sub>O. — 19.405, 20.740 mg Sbst.: 39.340, 42.140 mg AgCl.

C <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub> .	Ber. C 29.3,	H 0.0,	Cl 57.7.
	Gef. „ 28.0, 28.0,	„ 0.84, 0.86,	„ 50.15, 50.14.

#### Identifizierung des Acetylen-dicarbonsäurechlorids als Pyrazolidicarbonsäure-(4.5)-dimethylester (V).

Da die Analyse des Acetylen-dicarbonsäure-chlorids nur annähernd stimmte, wurde versucht, es in ein krystallisiertes, beständiges Produkt überzuführen. Dies gelang durch Umsetzung des frisch dargestellten Chlorids mit wenig Methylalkohol und dann mit einer ätherischen Diazomethanolösung in der Kälte. Hierbei entsteht der Pyrazolidicarbonsäure-(4.5)-dimethylester, der durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat, die beide bei 141° liegen, als solcher identifiziert wurde.